

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-255566

(43)Date of publication of application : 16.10.1990

(51)Int.Cl.

C04B 35/16

(21)Application number : 01-079844

(71)Applicant : MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1989

(72)Inventor : MORINAGA KENJI
KUMADA MAKOTO

(54) PRODUCTION OF LOW-HEAT EXPANSION CORDIERITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily produce low expansive cordierite consisting of a single phase of α -cordierite at low temp. and the wide crystallizing temp. by adding TiO₂ to cordierite composition and melting this mixture and thereafter coagulating melt in the specified conditions.

CONSTITUTION: Oxides of a raw material are mixed so that cordierite composition (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) is obtained. This mixture is sufficiently ground and mixed. TiO₂ not more than 10wt.% of cordierite composition is added to this mixture and thereafter these are heated at about 1550-1650° C and melted (heating time is suitably regulated to about 1-2 hours). The obtained melt is cooled until a temp. range of 900-1180° C preferably 950-1050° C at $\leq 1.5^\circ$ C/sec temp. drop velocity. Single phase of α -cordierite is produced by holding the cooled melt at this temp. region (isothermal holding is preferable). This cordierite has about $0.88 \times 10^{-6}/^\circ$ C mean heat expansion coefficient and has remarkably low heat expansiveness.

② 公開特許公報(A) 平2-255566

④ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)10月16日

C 04 B 35/16

A

8924-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

③ 発明の名称 低熱膨張コージュエライトの製造方法

② 特 願 平1-79844

② 出 願 平1(1989)3月30日

④ 発 明 者 森 永 健 次 福岡県筑紫郡那珂川町大字片縄1232-35
④ 発 明 者 熊 田 誠 岡山県玉野市日比1-5-30
④ 出 願 人 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号
④ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

低熱膨張コージュエライトの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) コージュエライト組成に対して10重量%以下のTiO₂を添加してなるコージュエライト組成物を加熱熔融した後、1.5℃/secより遅い降温速度にて900〜1180℃の温度に降温し、この温度に維持してα-コージュエライト単一相のコージュエライトを得ることを特徴とする低熱膨張コージュエライトの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は低熱膨張コージュエライトの製造方法に係り、特に熱膨張係数が著しく小さく、耐熱衝撃性に優れた低熱膨張コージュエライトを、工業的に有利に製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

コージュエライトは熱膨張が小さく、急熱急冷に対する抵抗性、即ち、耐熱衝撃性が著しく高いこ

とから、従来より耐熱食器、電熱用耐火材、化学工業用装置材料、その他電気絶縁用磁器、耐電磁磁器、抵抗器ボビン等として、幅広い分野において各種用途に供されている。

従来、コージュエライトの製造方法としては、焼結法、ガラス結晶化法が採用されている。これらのうち、ガラス結晶化法としては、ガラス粉末結晶化法とガラスブロック結晶化法との2手法がある。ガラス結晶化法はコージュエライトの組成物を熔融後、急冷してガラスを得て、そのガラスを粉砕して成形した後、もう一度1000〜1100℃まで温度を上げて結晶化させる方法である。また、ガラスブロック結晶化法は、ガラスブロック体の成形を行った後に、同様に結晶化させる方法である。

ところで、高温型コージュエライトセラミックス(α-2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)、即ちα-コージュエライトが低熱膨張であり、耐熱衝撃性に優れることは、その結晶の熱膨張異方向性に起因している。即ち、コージュエライト結晶はα

軸方向の熱膨張係数が正であるのに対し、c軸方向の熱膨張係数が負であるため、構成結晶の熱膨張が平均化される多結晶体では低膨張特性を示す。

しかしながら、コージュライトは高温で部分的に液相を生成していくため、焼結法により純度の高い α -コージュライト単一相からなる緻密な多結晶焼結体を得ることは難しい。焼結法では、 α -コージュライトを得るための仮焼温度範囲が狭いことから、温度制御が難しい上に、焼結温度も高く工業的に不利である。即ち、1200℃以下ではクリストバライト、コランダム、スピネルなどの結晶が生成する。1400℃の仮焼により α -コージュライトとなるので、仮焼した粉末を成形し、高温(1450℃)で焼成することにより、 α -コージュライトの焼結体が得られる。しかしながら1500℃以上の高温ではムライト等の結晶を生じるようになる。

焼結法における焼結温度を下げるために金属アルコキシド法による高純度コージュライト粉末の

合成及びその焼結などが試みられており、緻密な焼結体を得られているが、満足し得る熱膨張特性が得られることについては報告がなされていない。

また、コージュライト組成の融体は、水冷程度の冷却によりガラス化可能であるため、コージュライト組成ガラス粉末の焼結及び結晶化も行われており、緻密化を促進するためにホットプレスを採用することにより熱膨張係数が $1.13 \sim 1.70 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ のコージュライトセラミックスが得られたとの報告もある。更に近年では機械的特性の向上を目的として、ムライトとの複合化も多く試みられている。

このような焼結法以外にも、バルク状試料についてガラス結晶化法により $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスを作成したとの報告例も多くある。この際、結晶化のための核生成促進剤として ZrO_2 、 TiO_2 等が一般に用いられている。

例えばW・Zdaniewskiは10重量%

$\text{MgO}-20\text{重量}\% \text{Al}_2\text{O}_3-70\text{重量}\% \text{SiO}_2$ ($\text{MgO}-0.8\text{Al}_2\text{O}_3-4.7\text{SiO}_2$)の組成のガラスの結晶化について詳細を検討しており、この系では分相が存在し、その結晶化が核生成—成長型で制御された等温変態により起こることを指摘している(J.Am.Ceram.Soc., 58, 183-189, 1975あるいは同51, 199-204, 1978)。ここで、特に核生成促進剤として ZrO_2 を添加したときには、結晶相の粒径は、コロイド状態で存在する ZrO_2 粒子により支配されるとしている。この研究の中では1150℃で1週間等温保持することにより、高温型コージュライトと ZrO_2 よりなるガラスセラミックスが得られているが、原料組成がコージュライト組成よりずれているため、多くのガラス相も含んでいるものと考えられる。

更に、コージュライト初晶域にある16.7重量 $\text{MgO}-22.3\text{重量}\% \text{Al}_2\text{O}_3-61\text{重量}\% \text{SiO}_2$ 組成のガラスの結晶化について、表面より結晶化が起こることも報告されている

(窯協, 98, 247-252, 1988)。

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術の項で述べたように、従来のコージュライトの製造方法のうち、焼結法では、焼成温度範囲が狭いことから、温度制御が難しく、また、高温焼結を要し、工程が複雑であるなどの欠点がある。

また、ガラス結晶化法はガラス化及び再加熱が必要であるため、工程が複雑である。しかも、ガラス結晶化法により作製したコージュライトガラスセラミックスでは、核生成剤を添加しない場合には表面より結晶化が起こることが多く、均一なものを得にくい上に、核生成剤を用いた場合にも、コージュライト単一相よりなり、かつ熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下のものは得られていないのが現状である。

本発明は上記従来の問題点を解決し、 α -コージュライト単一相よりなり、熱膨張係数が小さく、著しく耐熱衝撃性に優れた低熱膨張コージュライトを製造することができる方法であって、低

い熱処理温度で実施でき、しかも熱処理温度範囲も広く、処理工程も簡略化された低熱膨張コーセラライトの製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の低熱膨張コーセラライトの製造方法は、コーセラライト組成に対して10重量%以下の TiO_2 を添加してなるコーセラライト組成物を加熱溶融した後、 $1.5^\circ C/sec$ より遅い降温速度にて $900\sim 1180^\circ C$ の温度に降温し、この温度に維持して α -コーセラライト単一相のコーセラライトを得ることを特徴とする。

ところで、融液を冷却して凝固させる融液凝固法は、主として冷却速度を遅くして大きな単結晶を成長させる目的で従来より実施されており、最近ではこの方法を利用してスポジュメンなどの融液の一方向凝固による配向性多結晶体の製法が報告されている。

融液凝固法は、ガラス結晶化法のようにガラス化及び再加熱を必要としないため、工程が簡略化

で、コーセラライト組成物を加熱溶融した後、 $1.5^\circ C/sec$ より遅い降温速度にて $900\sim 1100^\circ C$ の温度に降温し、この温度に維持して α -コーセラライト単一相のコーセラライトを得ることを特徴とする低熱膨張コーセラライトの製造方法を見出し、本出願人より先に特許出願した(特願昭63-265720号、以下「先願」という。)

そして、先願の方法を基に、更に鋭意研究を重ねた結果、特定量の TiO_2 を添加することにより、 α -コーセラライトの結晶化が促進され、 α -コーセラライト単一相の結晶化温度範囲をより拡大し得ることを見出し、本発明を完成させた。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明においては、まずコーセラライト組成となるように原料を調合する。コーセラライト組成は理想的には $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (13、B重量%MgO-34、B重量% Al_2O_3 -51、4重量% SiO_2)

できるという利点があるが、融液凝固法をコーセラライトに利用した報告はない。これは、コーセラライト融液を単純に冷却するだけでは、 α -コーセラライト(以下、「 $\alpha-C$ 」と略記する。)単一相は得られず、 μ -ライト(以下、「 Mu 」と略記する。)、プロトエラストイト($MgO \cdot SiO_2$ 、以下、「 Pr 」と略記する。)、クリストバライト(SiO_2 、以下「 Cr 」と略記する。)などが晶出するためである。

本発明者らは、融液凝固法による $\alpha-C$ 単一相の作製のための基礎実験として、コーセラライト組成融液のCCT(Continuous Cooling Temperature)図、TTT(Time Temperature Transformation)図を作成し、冷却速度や過冷却液体中での等温熱処理に依存して晶出する結晶相を明らかにすることにより、融液凝固法により $\alpha-C$ 単一相を得る熱処理条件を確立し、熱膨張係数が著しく小さく、耐熱衝撃性に優れた低熱膨張コーセラライトを、工業的に有利に製造する方法とし

であるが、 MgO 9.5~26.0重量%、 Al_2O_3 17.2~35.0重量%、 SiO_2 49.0~67.4重量%程度の範囲ならば採用できる。出発原料としては、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化珪素の純粋試薬、或いは、タルク、カオリン、粘土、マグネサイト、クロライト等の天然材料等を用いることができる。

このような出発原料を所望の組成となるように割合し、十分に粉砕混合する。そして、得られた混合物に、更にコーセラライト組成に対して10重量%以下の TiO_2 を添加して十分に混合する。なお、 TiO_2 はコーセラライト組成原料の割合時に添加しても良い。

このようにしてコーセラライト組成に対して所定量の TiO_2 を添加して得られたコーセラライト組成物は、次いで加熱し溶融して融液とする。このコーセラライト組成物の融液を得るための加熱温度としては特に制限はないが、 $1550\sim 1650^\circ C$ 程度が適当である。また、その加熱時

間は1～2時間程度が適当である。加熱温度が低過ぎたり、加熱時間が短か過ぎる場合には、十分に均一な融液が得られない場合がある。逆に、過度に加熱温度が高く、また、加熱時間が長いと、処理コストの高騰を招き好ましくない。

次いで得られた融液は、 $1.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ より速い降温速度で $900\sim 1180^\circ\text{C}$ の温度範囲にまで冷却し、 $900\sim 1180^\circ\text{C}$ の温度領域で保持、好ましくは等温保持して、 $\alpha\text{-C}$ 単一相を生成させる。

降温速度が $1.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ よりも速いとガラス化が起きる。降温速度は速いほど $\alpha\text{-C}$ の生成に好適であるが、過度に降温速度を速くすると、製造効率が低下するため、工業的に不利である。従って、降温速度は $5.0\sim 2.0^\circ\text{C}/\text{sec}$ とするのが好ましい。

このような降温速度にて融液を冷却後、 $900\sim 1180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $950\sim 1050^\circ\text{C}$ の温度で保持することにより $\alpha\text{-C}$ 単一相の結晶が生成する。通常の場合、 $\alpha\text{-C}$ 単一相は、上記温

$1.8\times 10^{-8}/^\circ\text{C}$)に比べて著しく小さいものである。しかも、このように低熱膨張性であることから、その熱電率も従来のものに比べて低い。

【作用】

TiO_2 の添加により $\alpha\text{-C}$ の結晶化が促進され、結晶化温度範囲が拡大される。従って、本発明の方法によれば、融液凝固法により、熱膨張係数が著しく小さく、かつ熱電率の低い、 $\alpha\text{-C}$ 単一相よりなるコージェライトを、低い熱処理温度、広い熱処理温度範囲にて、また、少ない処理工程数、簡単な処理操作で得ることが可能とされる。

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1

特設試薬の酸化マグネシウム(MgO)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、二酸化珪素(SiO_2)を原料として、これらをコージェライトの理想組成 $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot$

度範囲に2～3日程度保持することにより生成する。

なお、本発明において、 $\alpha\text{-C}$ 単一相の生成効率を高めるために、コージェライト組成物に該生成剤として添加される TiO_2 は、 $\alpha\text{-C}$ の結晶化を有効に促進するが、 TiO_2 の過剰添加は、 $\alpha\text{-C}$ と共に晶出する TiO_2 (ルチル)の量が増加し、好ましくない。従って、 TiO_2 の添加量はコージェライト組成に対して10重量%以下、好ましくは3～5重量%とするのが好適である。 TiO_2 の添加により、 $\alpha\text{-C}$ 単一相の晶出温度領域が拡大され、また、その生成に要する時間は短縮される。

このような本発明の方法により得られるコージェライトは、 $\alpha\text{-C}$ 単一相よりなり、平均熱膨張係数が約 $0.88\times 10^{-8}/^\circ\text{C}$ の著しく低熱膨張のものであり、従来の焼結法で得られるコージェライトの熱膨張係数(通常 $1.7\sim 2.07\times 10^{-8}/^\circ\text{C}$)やガラス結晶化法により得られるコージェライトの熱膨張係数(通常 $1.4\sim$

5SiO_2 となるように秤量し、更に、このコージェライト組成に対して5重量%の TiO_2 を添加して、アルミナ磁器乳鉢で十分に混合した。得られた混合物を、一端を封じた直径5mm、長さ7mmの石英管に3～4cmの高さまで積み込み、 500°C で等温保持の炉中で約3時間乾燥させた。その後、約 1570°C で等温保持の炉中で約2時間溶融し、均一化した後、得られた融液を $5^\circ\text{C}/\text{sec}$ の降温速度で降温し、等温保持を $900\sim 1450^\circ\text{C}$ の温度範囲において 50°C 毎に行ない、各々の温度領域において得られる結晶相を調べた。即ち、各温度の処理にて得られた試料について、TTT曲線、CCT曲線を求め、X線回折の結果を含めて結晶状態図を作製し、結果を第1図に示した。

なお、CCT曲線とTTT曲線は、ホットサーモカップル法によって作成した。TTT曲線は、試料を熱電対形成させたフィラメント上で溶融した後、融点以下の一定温度に急冷(約 $200\text{K}/\text{s}$)、等温保持して、過冷却液体からの結晶

の晶出を実体顕微鏡を通して直接観察しながら、結晶化開始と終了の温度と時間(t)を測定して求めた。CCT曲線は、所定の冷却速度で冷却する過程での結晶の晶出を実体顕微鏡で観察しながら、結晶化開始の温度と時間(t)を測定して求めた。

第1図中、実線は結晶化開始又は終了曲線を示し、一点鎖線は異なる結晶相が得られる領域の境界温度を示している。 μ -Cは μ -コージェライトを示す。また、Cry.は結晶化、 α は開始、 β は終了、trans.は転移を示す。

第1図から明らかなように、結晶化曲線のノーズは1500K、即ち約1230℃付近に存在し、この温度付近で結晶化速度が最大であった。また、1450K、即ち約1180℃を超える温度で等温保持すると、Muが晶出してくる。

1170~1450K、即ち900~1180℃の領域で等温保持すると μ -Cが晶出し、最終的には α -C単一相が得られる。900℃より低い温度で等温保持すると μ -C単一相が得られ

る。

このように融液からの冷却速度のみを制御する従来の融液凝固法では、 α -C単一相を得ることは不可能であるのに対し、本発明に従って、過冷却液体中での熱処理温度を制御することにより、 α -C単一相を得ることが可能である。

比較例1

TiO₂を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして結晶状態図を作製し、結果を第3図に示した。

なお、第3図中、Cry., α , β , trans. は第1図と同様である。また、Xは結晶化率(%)を示す。

第3図より明らかなように、TiO₂を添加しない場合において、 α -Cが得られる結晶化温度範囲は900~1100℃である。

従って、第1図及び第3図の結果から、本発明に従って、TiO₂を添加することにより、結晶化温度範囲が900~1100℃から900~1180℃に拡大されることが明らかである。

実施例2

コージェライト組成の融液(1570℃)に核生成剤としてTiO₂を、1(N_{o.}2)、5(N_{o.}3)又は10(N_{o.}4)重量%加えた試料N_{o.}1~4(N_{o.}1はTiO₂添加せず。)について、実施例1と同様にして結晶化状態図を作製し、結果を第2図に示した。

第2図よりTiO₂添加量の増加に伴い α -C結晶化曲線が左へシフトし、結晶化が速くなると共に、結晶化温度範囲が拡大することがわかる。

この結果から、 α -C単一相を広い結晶化温度範囲にて安定にかつ速く晶出させるためには、10重量%以下、TiO₂の晶出を考慮した場合には、好ましくは5重量%程度のTiO₂添加が効果的であることが明らかである。

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の低熱膨張コージェライトの製造方法によれば、融液凝固法により α -C単一相よりなる低熱膨張コージェライトを

広い結晶化温度範囲にて、容易に製造することができる。

本発明の方法は融液凝固法によるため、

- ① 処理工程数が少なく、工程の簡略化が図れる。
 - ② 熱処理温度が低い。
 - ③ 熱処理温度範囲が極めて広い。
 - ④ ②、③より、処理操作が容易である。
- 等の効果が得られる。

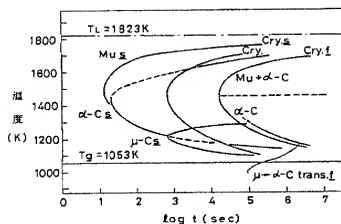
しかも、製造されるコージェライトは α -C単一相よりなるため、著しく優れた低熱膨張性を示し、このため耐熱衝撃性に優れたものとなる。また、このように低熱膨張性であることから、誘電率も低いものが得られる。

4. 図面の簡単な説明

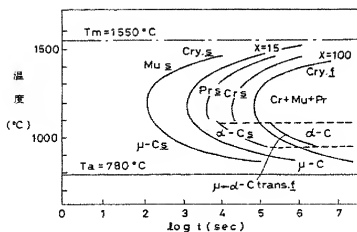
第1図、第2図及び第3図は各々、実施例1、実施例2及び比較例1において得られた試料のCCT曲線及びTTT曲線を示すグラフである。

代理人 弁理士 重 野 剛

第1図



第3図



第2図

